




Method for hydroformylation, xanthene-bridged ligands and catalyst comprising a complex of said ligands

Patent number: DE10046026
Publication date: 2002-03-28
Inventor: AHLERS WOLFGANG [DE]; WIEBELHAUS DAG [DE];
PACIELLO ROCCO [DE]; BARTSCH MICHAEL [DE];
BAUMANN ROBERT [DE]; VOGT DIETER [NL]; HEWAT
ALISON [NL]
Applicant: BASF AG [DE]
Classification:
- **international:** C07F15/00; B01J31/12; C07F9/6561; C07F9/6574;
C07F9/74; C07F9/90; C07B41/06; C07B45/02;
C07B31/00
- **european:** B01J31/18; B01J31/18C; B01J31/22B; C07C45/50;
C07F9/655P60; C07F9/6571L6; C07F9/6574A6
Application number: DE20001046026 20000918
Priority number(s): DE20001046026 20000918

Also published as:

 WO0222261 (A3)
 WO0222261 (A2)
 US2003195378 (A1)

Abstract of DE10046026

The invention relates to a method for the hydroformylation of ethylenically unsaturated compounds, whereby at least one complex of a metal of subgroup VIII is used as the hydroformylation catalyst, having at least one compound containing phosphorus, arsenic, or antimony as a ligand. Each compound comprises two groups having a P, As, or Sb atom and at least two other heteroatoms, said groups being bound to a xanthene-type molecular structure. The invention also relates to novel compounds of this type and catalysts comprising at least one complex of a metal of subgroup VIII having at least one such compound as a ligand.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(7)



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 46 026 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 100 46 026.7
㉑ Anmeldetag: 18. 9. 2000
㉒ Offenlegungstag: 28. 3. 2002

㉓ Int. Cl. 7:
C 07 F 15/00
B 01 J 31/12
C 07 F 9/6561
C 07 F 9/6574
C 07 F 9/74
C 07 F 9/90
C 07 B 41/06
C 07 B 45/02
C 07 B 31/00

DE 100 46 026 A 1

㉔ Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

㉕ Vertreter:
Kinzebach und Kollegen, 81679 München

㉖ Erfinder:
Ahlers, Wolfgang, Dr., 67549 Worms, DE;
Wiebelhaus, Dag, Dr., 67435 Neustadt, DE; Paciello,
Rocco, Dr., 67098 Bad Dürkheim, DE; Bartsch,
Michael, Dr., 67433 Neustadt, DE; Baumann,
Robert, Dr., 68161 Mannheim, DE; Vogt, Dieter, Prof.
Dr., Eindhoven, NL; Hewat, Alison, Eindhoven, NL

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ㉗ Verfahren zur Hydroformylierung, Xanthen-verbrückte Liganden und Katalysator, umfassend einen Komplex dieser Liganden
- ㉘ Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Hydroformylierung ethylenisch ungesättigter Verbindungen, wobei man als Hydroformylierungskatalysator wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit wenigstens einer Phosphor-, Arsen- oder Antimon-haltigen Verbindung als Liganden einsetzt, wobei diese Verbindung jeweils zwei ein P-, As- oder Sb-Atom und wenigstens zwei weitere Heteroatome aufweisende Gruppen, gebunden an ein Xanthen-artiges Molekülgerüst, aufweist. Die Erfindung betrifft weiterhin neue Verbindungen dieses Typs und Katalysatoren, die wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit mindestens einer solchen Verbindung als Liganden umfassen.

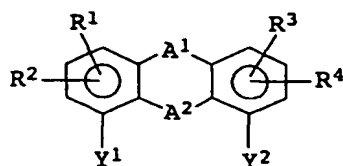
DE 100 46 026 A 1

- [0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Hydroformylierung ethylenisch ungesättigter Verbindungen, wobei man als Hydroformylierungskatalysator wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit wenigstens einer Phosphor-, Arsen- oder Antimon-haltigen Verbindung als Liganden einsetzt, wobei diese Verbindung jeweils zwei ein P-, As- oder Sb-Atom und wenigstens zwei weitere Heteroatome aufweisende Gruppen gebunden an ein Xanthen-artiges Molekülgerüst aufweist. Die Erfindung betrifft weiterhin neue Verbindungen dieses Typs und Katalysatoren, die wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit mindestens einer solchen Verbindung als Liganden umfassen.
- [0002] Die Hydroformylierung oder Oxo-Synthese ist ein wichtiges großtechnisches Verfahren und dient der Herstellung von Aldehyden aus Olefinen, Kohlenmonoxid und Wasserstoff. Diese Aldehyde können gegebenenfalls im gleichen Arbeitsgang mit Wasserstoff zu den entsprechenden Oxo-Alkoholen hydriert werden. Die Reaktion selbst ist stark exotherm und läuft im Allgemeinen unter erhöhtem Druck und bei erhöhten Temperaturen in Gegenwart von Katalysatoren ab. Als Katalysatoren werden Co-, Rh-, Ir-, Ru-, Pd- oder Pt-Verbindungen bzw. -komplexe eingesetzt, die zur Aktivitäts- und/oder Selektivitätsbeeinflussung mit N- oder P-haltigen Liganden modifiziert sein können. Bei der Hydroformylierungsreaktion kommt es aufgrund der möglichen CO-Anlagerung an jedes der beiden C-Atome einer Doppelbindung zur Bildung von Gemischen isomerer Aldehyde. Zusätzlich kann es auch zu einer Doppelbindungsisomerisierung kommen, d. h. zu einer Verschiebung interner Doppelbindungen auf eine terminale Position und umgekehrt.
- [0003] Aufgrund der wesentlich größeren technischen Bedeutung der α -Aldehyde wird eine Optimierung der Hydroformylierungskatalysatoren zur Erzielung einer möglichst hohen Hydroformylierungsaktivität bei gleichzeitig möglichst geringer Neigung zur Bildung nicht α -ständiger Doppelbindungen angestrebt. Zudem besteht ein Bedarf an Hydroformylierungskatalysatoren, die auch ausgehend von internen linearen Olefinen in guten Ausbeuten zu α -ständigen und insbesondere n-ständigen Aldehyden führen. Hierbei muss der Katalysator sowohl die Einstellung eines Gleichgewichts zwischen internen und terminalen Doppelbindungsisomeren als auch möglichst selektiv die Hydroformylierung der terminalen Olefine ermöglichen.
- [0004] Es ist bekannt, bei der Rhodium-Niederdruck-Hydroformylierung phosphorhaltige Liganden zur Stabilisierung und/oder Aktivierung des Katalysatormetalls einzusetzen. Geeignete phosphorhaltige Liganden sind z. B. Phosphine, Phosphinite, Phosphonite, Phosphite, Phosphoramidite, Phosphole und Phosphabenzole. Die derzeit am weitesten verbreiteten Liganden sind Triarylphosphine, wie z. B. Triphenylphosphin und sulfoniertes Triphenylphosphin, da diese unter den Reaktionsbedingungen eine hinreichende Stabilität besitzen. Nachteilig an diesen Liganden ist jedoch, dass im Allgemeinen nur sehr hohe Ligandenüberschüsse zufriedenstellende Ausbeuten insbesondere an linearen Aldehyden liefern.
- [0005] D. Selent et al. beschreiben in Angew. Chem. Int. Ed. 39, 1639 (2000) die isomerisierende Hydroformylierung interner Olefine in Gegenwart von Rhodiumkatalysatoren, wobei als Liganden oxifunktionalisierte Bisphenylmonophosphonite eingesetzt werden. Nachteilig an diesen Katalysatoren ist ihre geringe n-Selektivität. So wurde bei der Hydroformylierung von isomeren n-Octenen n-Nonanal in einer Ausbeute von maximal 47,9% erhalten.
- [0006] Die WO-A-98/43935 beschreibt den Einsatz von Chelatliganden in Katalysatoren für die Hydroformylierung.
- [0007] Haenel et al. beschreiben in Tetrahedron Letters, Band 34, Nr. 13, Seiten 2107 ff. (1993), in Tetrahedron Letters, Band 36, Nr. 1, Seiten 75 ff. (1995) und in Chem. Ber. 124, Seite 1705 ff. (1991) die Synthese von Bis-(diphenylphosphino)chelaten mit Anthracen-, Dibenzofuran-, Dibenzothiophen- und Xanthen-Grundkörpern. Ein Einsatz dieser Verbindungen in der Katalyse wird nicht beschrieben.
- [0008] W. Goertz et al. beschreiben in J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1998, S. 2981–2988 den Einsatz von Chelatphosphinen und -phosphoniten mit Thioxanthen-Grundgerüst zur Nickel-katalysierten Hydrocyanierung von Styrol. Ein Einsatz in der Hydroformylierung wird nicht beschrieben.
- [0009] M. Kranenburg et al. beschreiben in Organometallics 1995, 14, Seiten 3081 bis 3089 Chelatphosphine mit Xanthen-Grundgerüst und deren Einsatz zur regioselektiven Rhodium-katalysierten Hydroformylierung. Chelatphosphonite und -phosphite sind in diesem Dokument nicht beschrieben. Nachteilig an diesen Chelatphosphinen ist, dass sie sich nicht zur isomerisierenden Hydroformylierung von internen Olefinen mit hoher α - bzw. n-Selektivität eignen.
- [0010] Van der Veen et al. beschreiben in Organometallics 1999, 18, Seiten 4765 bis 4777 den Einsatz von phosphacyclischen Diphosphinen mit Xanthen-Grundgerüst als Liganden zur Rhodium-katalysierten Hydroformylierung. Nachteilig an diesen Katalysatoren ist ihre sehr niedrige Aktivität, die einen Einsatz in großtechnischen Verfahren unwirtschaftlich macht.
- [0011] Die WO 95/30680 beschreibt zweizählige Phosphinliganden, bei denen die Phosphoratome an ein Xanthen-Grundgerüst gebunden sein können sowie den Einsatz dieser Liganden in Katalysatoren für die Hydroformylierung. Nachteilig an diesen Katalysatoren ist, dass sie nicht zur isomerisierenden Hydroformylierung von internen Olefinen mit guter α - bzw. n-Selektivität geeignet sind.
- [0012] Die EP-A-0982314 beschreibt zweizählige carbo- oder heterocyclischen Phosphinliganden sowie ein Verfahren zur Herstellung von linearen Aldehyden durch Hydroformylierung interner Olefine unter Verwendung solcher Liganden. Nachteilig an diesen Liganden ist ihre sehr niedrige Aktivität, die einen Einsatz in großtechnischen Verfahren unwirtschaftlich macht.
- [0013] Die DE-A-198 27 232 beschreibt Katalysatoren auf Basis von 1-, 2- oder mehrzähligen Phosphinitliganden, worin das Phosphor- und das Sauerstoffatom der Phosphinitgruppe Teil eines 5- bis 8-gliedrigen Heterocyclus sind sowie deren Einsatz zur Hydroformylierung und zur Hydrocyanierung. Dabei können die zweizähligen Liganden unter anderem ein Xanthen-Grundgerüst aufweisen. Nachteilig an diesen Liganden ist, dass die in Bezug auf die α - bzw. n-Selektivität bei der isomerisierenden Hydroformylierung interner Olefine verbesserungswürdig sind.
- [0014] Keines der zuvor genannten Dokumente beschreibt den Einsatz von Chelatphosphoniten und -phosphiten mit Xanthen-Grundgerüst als Liganden in Katalysatoren zur Hydroformylierung.
- [0015] Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Verfahren zur Hydroformylierung

von Verbindungen, die wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthalten, zur Verfügung zu stellen. Dabei soll bei der Hydroformylierung von α -Olefinen vorzugsweise ein möglichst hoher Anteil an α -Aldehyden, bzw. -Alkoholen erzielt werden. Insbesondere soll das Verfahren zur Hydroformylierung interner linearer Olefine bei hoher Regioselektivität zugunsten terminaler Produktaldehyde geeignet sein. Der Erfindung liegt weiterhin die Aufgabe zugrunde, neue Verbindungen und neue Katalysatoren, die wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit einer solchen Verbindung als Liganden umfassen, zur Verfügung zu stellen.

[0016] Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass diese Aufgabe durch ein Verfahren zur Hydroformylierung gelöst wird, wobei man als Hydroformylierungskatalysator wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit mindestens einer Phosphor-, Arsen- und/oder Antimon-haltigen Verbindung als Liganden einsetzt. Dabei umfasst diese Verbindung jeweils zwei ein P-, As- und/oder Sb-Atom aufweisende Gruppen, wobei die P-, As- und Sb-Atome zusätzlich direkt an mindestens zwei weitere Heteroatome gebunden sind und wobei je eine der zwei Gruppen an je einen Phenylring eines Xanthen-Grundgerüsts gebunden ist. Die Bindung der Gruppe an den Phenylring erfolgt dabei direkt über das Phosphor-, Arsen- oder Antimon-Atom oder über ein daran gebundenes Heteroatom.

[0017] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Hydroformylierung von Verbindungen, die wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthalten, durch Umsetzung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Hydroformylierungskatalysators, das dadurch gekennzeichnet ist, dass der Katalysator wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit mindestens einem Liganden umfasst, der ausgewählt ist unter Verbindungen der allgemeinen Formel I



I

worin

A^1 und A^2 unabhängig voneinander für O, S, SiR^aR^b , NR^c oder CR^dR^e stehen, wobei

R^a , R^b , R^c , R^d und R^e unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen,

Y^1 und Y^2 unabhängig voneinander für mindestens ein Phosphor-, Arsen- oder Antimonatom aufweisende Reste stehen, wobei an das Phosphor-, Arsen- oder Antimonatom jeweils mindestens zwei gegebenenfalls substituierte Heteroatome, die ausgewählt sind unter O, S und NR^c , direkt gebunden sind, wobei R^c für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl steht, und

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, $COOR^d$, COO^-M^+ , SO_3R^d , $SO_3^-M^+$, NE^1E^2 , $NE^1E^2E^3X^-$, Alkylen- $NE^1E^2E^3X^-$, OR^d , SR^d , $(CHR^cCH_2O)_xR^d$, $(CH_2N(E^1))_xR^d$, $(CH_2CH_2N(E^1))_xR^d$, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Acyl oder Cyano stehen, worin

R^d , E^1 , E^2 und E^3 jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl bedeuten,

R^c für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

M^+ für ein Kation steht,

X^- für ein Anion steht, und

x für eine ganze Zahl von 1 bis 120 steht, oder

R^1 und/oder R^3 zusammen mit zwei benachbarten Kohlenstoffatomen des Benzolkerns, an den sie gebunden sind, für ein kondensiertes Ringsystem, mit 1, 2 oder 3 weiteren Ringen stehen.

[0018] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung umfasst der Ausdruck 'Alkyl' geradkettige und verzweigte Alkylgruppen. Vorzugsweise handelt es sich dabei um geradkettige oder verzweigte C_1 - C_{12} -Alkyl-, bevorzugterweise C_1 - C_8 -Alkyl- und besonders bevorzugt C_1 - C_4 -Alkylgruppen. Beispiele für Alkylgruppen sind insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, 2-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, 2-Pentyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 2-Hexyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 1,1-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl, 2-Heptyl, 3-Heptyl, 2-Ethylpentyl, 1-Propylbutyl, Octyl.

[0019] Substituierte Alkylreste weisen vorzugsweise 1, 2, 3, 4 oder 5, insbesondere 1, 2 oder 3 Substituenten, ausgewählt unter Cycloalkyl, Aryl, Hetaryl, Halogen, NE^1E^2 , $NE^1E^2E^3$, Carboxyl, Carboxylat, $-SO_3H$ und Sulfonat auf.

[0020] Bei der Cycloalkylgruppe handelt es sich vorzugsweise um eine C_3 - C_7 -Cycloalkylgruppe, wie Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl.

[0021] Wenn die Cycloalkylgruppe substituiert ist, weist sie vorzugsweise 1, 2, 3, 4 oder 5, insbesondere 1, 2 oder 3 Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy oder Halogen auf.

[0022] Aryl steht vorzugsweise für Phenyl, Toly, Xylyl, Mesityl, Naphthyl, Anthracenyl, Phenanthrenyl, Naphthacenyl und insbesondere für Phenyl oder Naphthyl.

[0023] Substituierte Arylreste weisen vorzugsweise 1, 2, 3, 4 oder 5, insbesondere 1, 2 oder 3 Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy, Carboxyl, Carboxylat, Trifluormethyl, $-SO_3H$, Sulfonat, NE^1E^2 , Alkylen- NE^1E^2 , Nitro, Cyano oder Halogen auf.

[0024] Hetaryl steht vorzugsweise für Pyridyl, Chinoliny, Acridinyl, Pyridazinyl, Pyrimidinyl oder Pyrazinyl.

[0025] Substituierte Hetarylreste weisen vorzugsweise 1, 2 oder 3 Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy, Carboxyl, Carboxylat, $-SO_3H$, Sulfonat, NE^1E^2 , Alkylen- NE^1E^2 , Trifluormethyl oder Halogen auf.

[0026] Die obigen Ausführungen zu Alkyl-, Cycloalkyl- und Arylresten gelten entsprechend für Alkoxy-, Cycloalkoxy- und Aryloxyreste.

[0027] Die Reste NE^1E^2 und NE^4E^5 stehen vorzugsweise für N,N-Dimethyl, N,N-Diethyl, N,N-Dipropyl, N,N-Diisopropyl, N,N-Di-n-butyl, N,N-Di-t-butyl, N,N-Dicyclohexyl oder N,N-Diphenyl.

[0028] Halogen steht für Fluor, Chlor, Brom und Iod, bevorzugt für Fluor, Chlor und Brom.

[0029] Carboxylat und Sulfonat stehen im Rahmen dieser Erfindung vorzugsweise für ein Derivat einer Carbonsäurefunktion bzw. einer Sulfonsäurefunktion, insbesondere für ein Metallcarboxylat oder -sulfonat, eine Carbonsäure- oder Sulfonsäureesterfunktion oder eine Carbonsäure- oder Sulfonsäureamidfunktion. Dazu zählen z. B. die Ester mit C₁-C₄-Alkanolen, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sec.-Butanol und tert.-Butanol.

[0030] Y¹ und Y² stehen vorzugsweise für ein Phosphoratom aufweisende Reste und insbesondere für einen Rest der Formeln $P(OR^7)(OR^8)$, $OP(OR^7)R^8$ oder $OP(OR^7)(OR^8)$, worin

R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander für Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen, welche gegebenenfalls einen, zwei oder drei Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, COOR^f, COO⁻M⁺, SO₃R^f, SO₃⁻M⁺, NE⁴E⁵, Alkyl-NE⁴E⁵, NE⁴E⁵E⁶X⁻, Alkyl-NE⁴E⁵E⁶X⁻, OR^f, SR^f, (CHR^fCH₂O)_yR^f, (CH₂N(E⁴))_yR^f, (CH₂CH₂N(E⁴))_yR^f, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Acyl oder Cyano

stehen, worin R^f, E⁴, E⁵ und E⁶ jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl bedeuten,

R⁸ für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

M⁺ für ein Kation steht,

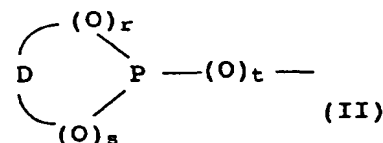
X⁻ für ein Anion steht, und

y für eine ganze Zahl von 1 bis 120 steht, oder

R⁷ und R⁸ zusammen mit dem Phosphoratom und dem/den Sauerstoffatom(en), an die sie gebunden sind für einen 5- bis 8-gliedrigen Heterocyclen stehen, der gegebenenfalls zusätzlich ein-, zwei- oder dreifach mit Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl anelliert ist, wobei der Heterocyclen und, falls vorhanden, die anellierten Gruppen unabhängig voneinander je einen, zwei, drei oder vier Substituenten tragen können, die ausgewählt sind unter Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, COOR^f, COO⁻M⁺, SO₃R^f, SO₃⁻M⁺, NE⁴E⁵, Alkyl-NE⁴E⁵, NE⁴E⁵E⁶X⁻, Alkyl-NE⁴E⁵E⁶X⁻, OR^f, SR^f, (CHR^fCH₂O)_yR^f, (CH₂N(E⁴))_yR^f, (CH₂CH₂N(E⁴))_yR^f, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Acyl oder Cyano, wobei R^f, R⁸, E⁴, E⁵, E⁶, M⁺, X⁻ und y die zuvor angegebenen Bedeutungen besitzen.

[0031] Nach einer bevorzugten Ausführungsform ist in der Formel I einer der Reste Y¹ oder Y² oder sind beide Reste Y¹ und Y² ausgewählt unter solchen Resten der Formeln $P(OR^7)(OR^8)$, $OP(OR^7)R^8$ und $OP(OR^7)(OR^8)$, worin R⁷ und R⁸ zusammen mit dem Phosphoratom und dem/den Sauerstoffatom(en), an die sie gebunden sind, für einen 5- bis 8-gliedrigen Heterocyclen stehen, der gegebenenfalls zusätzlich ein-, zwei- oder dreifach mit Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl und/oder Hetaryl anelliert ist, wobei der Heterocyclen und/oder die anellierten Gruppen unabhängig voneinander je einen, zwei, drei oder vier Substituenten, die ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy, Halogen, Nitro, Cyano, Carboxyl, SO₃H, Sulfonat, NE⁴E⁵, Alkyl-NE⁴E⁵ und Carboxylat, tragen können.

[0032] Bevorzugt sind die Reste Y¹ und Y² ausgewählt unter Phosphonit- und/oder Phosphitresten der allgemeinen Formel II



worin

r, s und t unabhängig voneinander für 0 oder 1 stehen und die Summe aus r, s und t mindestens 2 beträgt,

D zusammen mit dem Phosphoratom und dem/den Sauerstoffatom(en), an die es gebunden ist, für einen 5- bis 8-gliedrigen Heterocyclen steht, der gegebenenfalls ein-, zwei- oder dreifach mit Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl und/oder Hetaryl anelliert ist, wobei die anellierten Gruppen unabhängig voneinander je einen, zwei, drei oder vier Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy, Halogen, SO₃H, Sulfonat, NE⁴E⁵, Alkyl-NE⁴E⁵, Nitro, Cyano, Carboxyl und Carboxylat, tragen können und/oder D einen, zwei oder drei Substituenten, die ausgewählt sind unter Alkyl, Alkoxy, gegebenenfalls substituiertem Cycloalkyl und gegebenenfalls substituiertem Aryl, aufweisen kann und/oder D durch 1, 2 oder 3 gegebenenfalls substituierte Heteroatome unterbrochen sein kann.

[0033] Der Rest D steht vorzugsweise für eine C₂- bis C₆-Alkylenbrücke, die 1-, oder 2-fach mit Aryl anelliert ist und/oder die einen Substituenten, der ausgewählt ist unter Alkyl, gegebenenfalls substituiertem Cycloalkyl und gegebenenfalls substituiertem Aryl, aufweisen kann und/oder die durch ein gegebenenfalls substituiertes Heteroatom unterbrochen sein kann.

[0034] Bei den anellierten Arylen der Reste D handelt es sich bevorzugt um Benzol oder Naphthalin. Anellierte Benzolringe sind vorzugsweise unsubstituiert oder weisen 1, 2 oder 3, insbesondere 1 oder 2 Substituenten auf, die ausgewählt sind unter Alkyl, Alkoxy, Halogen, SO₃H, Sulfonat, NE⁴E⁵, Alkyl-NE⁴E⁵, Trifluormethyl, Nitro, Carboxyl, Alkoxy-carbonyl, Acyl und Cyano. Anellierte Naphthaline sind vorzugsweise unsubstituiert oder weisen im nicht anellierten Ring und/oder im anellierten Ring jeweils 1, 2 oder 3, insbesondere 1 oder 2 der zuvor bei den anellierten Benzolringen genannten Substituenten auf. Bei den Substituenten der anellierten Aryle steht Alkyl vorzugsweise für C₁- bis C₄-Alkyl und insbesondere für Methyl, Isopropyl und tert.-Butyl. Alkoxy steht dabei vorzugsweise für C₁- bis C₄-Alkoxy und insbesondere für Methoxy. Alkoxy-carbonyl steht vorzugsweise für C₁- bis C₄-Alkoxy-carbonyl. Halogen steht dabei insbesondere für Fluor und Chlor.

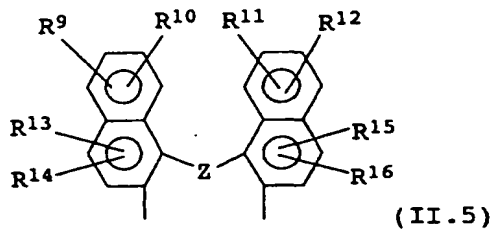
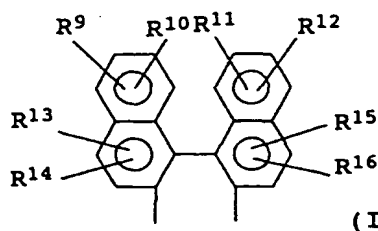
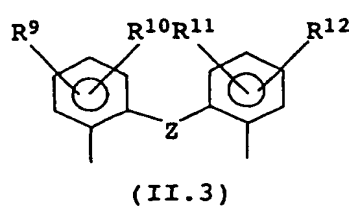
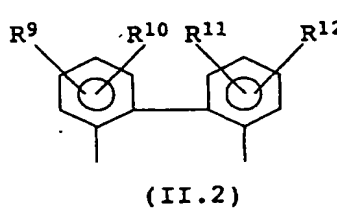
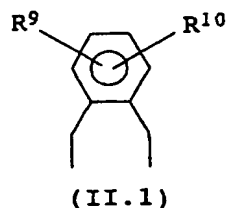
[0035] Wenn die C₂- bis C₆-Alkylenbrücke des Restes D durch 1, 2 oder 3, gegebenenfalls substituierte Heteroatome

unterbrochen ist, so sind diese vorzugsweise ausgewählt unter O, S oder NR^h , wobei R^h für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl steht. Vorzugsweise ist die C_2 - bis C_6 -Alkylbrücke des Restes D durch ein gegebenenfalls substituiertes Heteroatom unterbrochen.

[0036] Wenn die C_2 - bis C_6 -Alkylbrücke des Restes D substituiert ist, so weist sie vorzugsweise 1, 2 oder 3, insbesondere 1 Substituenten auf, der/die ausgewählt ist/sind unter Alkyl, Cycloalkyl und Aryl, wobei der Arylsubstituent 1, 2 oder 3 der für Aryl genannten Substituenten tragen kann. Vorzugsweise weist die Alkylbrücke D einen Substituenten auf, der ausgewählt ist unter Methyl, Ethyl, Isopropyl, Phenyl, p-(C_1 - bis C_4 -Alkyl)phenyl, bevorzugt p-Methylphenyl, p-(C_1 - bis C_4 -Alkoxy)phenyl, bevorzugt p-Methoxyphenyl, p-Halogenphenyl, bevorzugt p-Chlorphenyl und p-Trifluormethylphenyl.

[0037] Vorzugsweise steht der Rest D für eine C_3 - bis C_6 -Alkylbrücke, die wie zuvor beschrieben anelliert und/oder substituiert und/oder durch gegebenenfalls substituierte Heteroatome unterbrochen ist. Insbesondere steht der Rest D für eine C_3 - bis C_6 -Alkylbrücke, die ein- oder zweifach mit Phenyl und/oder Naphthyl anelliert ist, wobei die Phenyl- oder Naphthylgruppen 1, 2 oder 3, insbesondere 1 oder 2 der zuvor genannten Substituenten tragen können.

[0038] Vorzugsweise steht der Rest D (d. h. R^7 und R^8 gemeinsam) zusammen mit dem Phosphoratom und dem/den Sauerstoffatom(en), an die er gebunden ist, für einen 5- bis 8-gliedrigen Heterocyclus, wobei D (R^7 und R^8 gemeinsam) für einen Rest steht, der ausgewählt ist unter den Resten der Formeln II.1 bis II.5,



worin

Z für O, S oder NR^i steht, wobei R^i für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl steht,

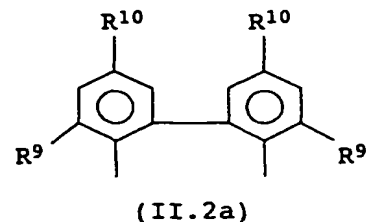
oder Z für eine C_1 - bis C_3 -Alkylbrücke steht, die eine Doppelbindung und/oder einen Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylsubstituenten aufweisen kann, wobei der Arylsubstituent einen, zwei oder drei der für Aryl genannten Substituenten tragen kann,

oder Z für eine C_2 - bis C_3 -Alkylbrücke steht, die durch O, S oder NR^i unterbrochen ist,

R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} und R^{16} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Halogen, SO_3H , Sulfonat, NE^4E^5 , Alkyl- NE^4E^5 , Trifluormethyl, Nitro, Alkoxy-carbonyl, Carboxyl oder Cyano stehen.

[0039] Vorzugsweise steht D für einen Rest der Formel II.1, worin R^9 und R^{10} für Wasserstoff stehen.

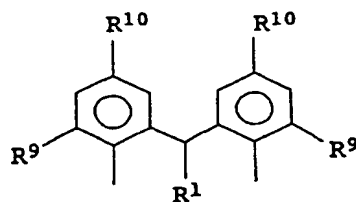
[0040] Vorzugsweise steht D für einen Rest der Formel II.2a



worin

R^9 für Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, C_1 - bis C_4 -Alkoxy, SO_3H , Sulfonat, NE^4E^5 , Alkyl- NE^4E^5 , vorzugsweise Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl oder C_1 - bis C_4 -Alkoxy, insbesondere Methyl, Methoxy, Isopropyl oder tert.-Butyl, steht, R^{10} für Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, bevorzugt Methyl, Isopropyl oder tert.-Butyl, C_1 - bis C_4 -Alkoxy, bevorzugt Methoxy, Fluor, Chlor oder Trifluormethyl, steht. R^{10} kann auch für SO_3H , Sulfonat, NE^4E^5 oder Alkyl- NE^4E^5 stehen.

[0041] Vorzugsweise steht D für einen Rest der Formel II.3a



(II.3a)

5 worin

R^9 und R^{10} die zuvor bei der Formel II.2a angegebenen Bedeutungen besitzen,

R^1 für Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, bevorzugt Methyl oder Ethyl, Phenyl, p-(C_1 - bis C_4 -Alkoxy)phenyl, bevorzugt p-Methoxyphenyl, p-Fluorphenyl, p-Chlorphenyl oder p-(Trifluormethyl)phenyl steht.

15 [0042] Vorzugsweise steht D für einen Rest der Formel II.4, worin R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} und R^{16} für Wasserstoff stehen.

[0043] Vorzugsweise steht D für einen Rest der Formel II.4, worin R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{14} und R^{16} für Wasserstoff stehen und die Reste R^{13} und R^{15} unabhängig voneinander für Alkoxycarbonyl, bevorzugt Methoxy-, Ethoxy-, n-Propyloxy- oder Isopropylloxycarbonyl, stehen. Insbesondere stehen die Reste R^{13} und R^{15} in ortho-Position zum Phosphoratom bzw. Sauerstoffatom.

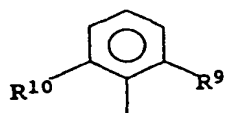
20 [0044] Vorzugsweise steht D für einen Rest der Formel II.5, worin R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} und R^{16} für Wasserstoff stehen und Z für CR^1 steht, wobei R^1 die zuvor angegebenen Bedeutungen besitzt.

[0045] Vorzugsweise steht D für einen Rest der Formel II.5, worin R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{14} und R^{16} für Wasserstoff stehen, Z für CR^h steht und die Reste R^{13} und R^{15} unabhängig voneinander für Alkoxycarbonyl, bevorzugt Methoxy-, Ethoxy-, n-Propyloxy- oder Isopropylloxycarbonyl, stehen. Insbesondere stehen die Reste R^{13} und R^{15} in ortho-Position zum Phosphoratom bzw. Sauerstoffatom.

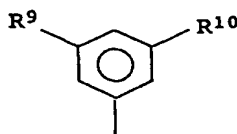
25 [0046] Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist in der Formel I einer der Reste Y^1 oder Y^2 oder sind beide Reste Y^1 und Y^2 ausgewählt unter solchen Resten der Formeln $P(OR^7)(OR^6)$, $OP(OR^7)R^8$ und $OP(OR^7)(OR^8)$, worin R^7 und R^8 nicht gemeinsam für einen Heterocyclus stehen.

30 [0047] Vorzugsweise stehen die Reste R^7 und R^8 unabhängig voneinander für Alkyl, Aryl oder Hetaryl, welche gegebenenfalls einen, zwei oder drei Substituenten, die ausgewählt sind unter Alkyl (nur für Aryl oder Hetaryl), Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Cycloalkoxy, Aryloxy, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Cyano, Carboxyl, Carboxylat, Acyl, $-SO_3H$, Sulfonat, NE^4E^5 und Alkyl- NE^4E^5 tragen, wobei E^4 und E^5 gleich oder verschieden sind und ausgewählt sind unter Alkyl, Cycloalkyl und Aryl.

35 [0048] Vorzugsweise sind die Reste R^7 und R^8 unabhängig voneinander ausgewählt unter den Resten der Formeln II.6 und II.7



(II.6)



(II.7)

45 worin

R^9 und R^{10} unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, $COOR^f$, COO^-M^+ , SO_3R^d , $SO_3^-M^+$, NE^4E^5 , Alkyl- NE^4E^5 , $NE^4E^5E^6X^-$, Alkyl- $NE^4E^5E^6X^-$, C_1 - bis C_4 -Alkoxy, Halogen oder Trifluormethyl stehen, worin R^f , E^4 , E^5 und E^6 jeweils gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen, M^+ für ein Kation steht und X^- für ein Anion steht.

50 [0049] Vorzugsweise stehen in den Formeln II.6 und II.7 die Reste R^9 und R^{10} unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl oder C_1 - bis C_4 -Alkoxy, insbesondere Methyl, Methoxy, Isopropyl oder tert.-Butyl.

[0050] Vorzugsweise stehen A^1 und A^2 unabhängig voneinander für O, S und CR^5R^6 , wobei R^5 und R^6 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen. Insbesondere stehen R^5 und R^6 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C_1 - bis C_4 -Alkyl, wie z. B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl oder tert.-Butyl. Insbesondere stehen R^5 und R^6 beide für Methyl.

55 [0051] Vorzugsweise steht einer der Reste A^1 oder A^2 für O oder S und der andere CR^5R^6 . Des Weiteren bevorzugt sind die Reste A^1 und A^2 ausgewählt unter O und S.

[0052] Die Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 sind vorzugsweise ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl und Hetaryl. Bevorzugt stehen R^1 und R^3 für Wasserstoff und R^2 und R^4 für C_1 - bis C_4 -Alkyl, wie z. B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl oder tert.-Butyl.

60 [0053] Vorzugsweise steht wenigstens einer der Reste R^1 , R^2 , R^3 und/oder R^4 für eine polare (hydrophile) Gruppe, wobei dann in der Regel wasserlösliche Katalysatoren resultieren. Bevorzugt sind die polaren Gruppen ausgewählt unter $COOR^d$, COO^-M^+ , SO_3R^d , $SO_3^-M^+$, NE^1E^2 , Alkyl- NE^1E^2 , $NE^1E^2E^3X^-$, Alkyl- $NE^1E^2E^3X^-$, OR^d , SR^d , $(CHR^cCH_2O)_xR^d$ oder $(CH_2CH_2N(E^1))_xR^d$, worin R^d , E^1 , E^2 , E^3 , R^d , R^c , M^+ , X^- und x die zuvor angegebenen Bedeutungen besitzen.

[0054] Besonders bevorzugt stehen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 für Wasserstoff.

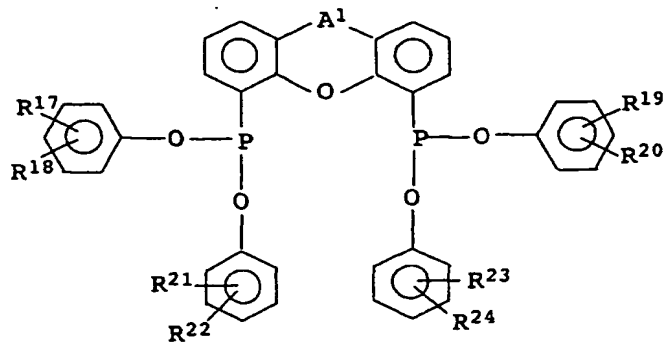
65 [0055] Wenn R^1 und/oder R^3 für ein ankondensiertes Ringsystem stehen, so handelt es sich bevorzugt um Benzol- oder

Naphthalinringe. Ankondensierte Benzolringe sind vorzugsweise unsubstituiert oder weisen 1, 2 oder 3, insbesondere 1 oder 2 Substituenten auf, die ausgewählt sind unter Alkyl, Alkoxy, Halogen, SO_3H , Sulfonat, NE^4E^5 , Alkylen- NE^4E^5 , Trifluormethyl, Nitro, Carboxyl, Alkoxycarbonyl, Acyl und Cyano. Ankondensierte Naphthaline sind vorzugsweise unsubstituiert oder weisen im nicht anellierten Ring und/oder im anellierten Ring jeweils 1, 2 oder 3, insbesondere 1 oder 2 der zuvor bei den ankondensierten Benzolringen genannten Substituenten auf.

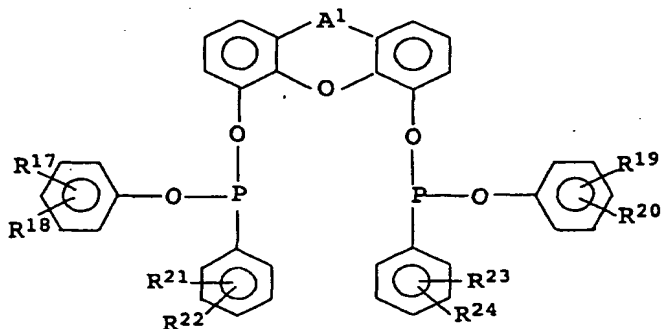
[0056] Bevorzugt steht M^+ für ein Alkalimetallkation, wie z. B. Li^+ , Na^+ oder K^+ , NH_4^+ oder eine quartäre Ammonium-Verbindung, wie sie durch Protonierung oder Quaternierung von Aminen erhältlich ist.

[0057] Bevorzugt steht X^- für Halogenid, besonders bevorzugt Cl^- und Br^- .

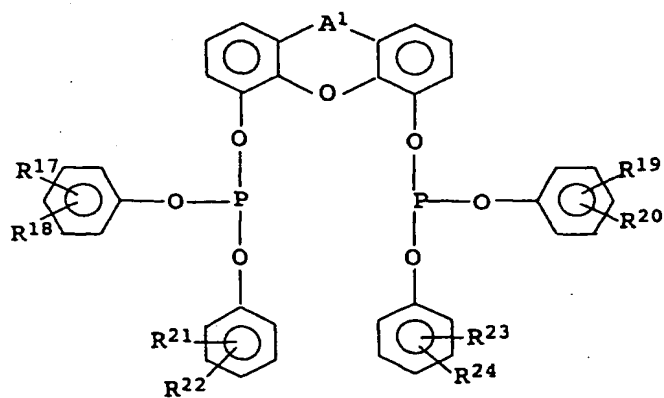
[0058] Nach einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein Hydroformylierungskatalysator eingesetzt, wobei die Verbindung der Formel I ausgewählt ist unter Verbindungen der Formeln I.1 bis I.6



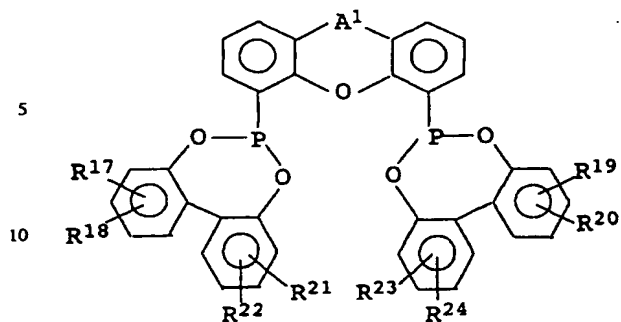
(I.1)



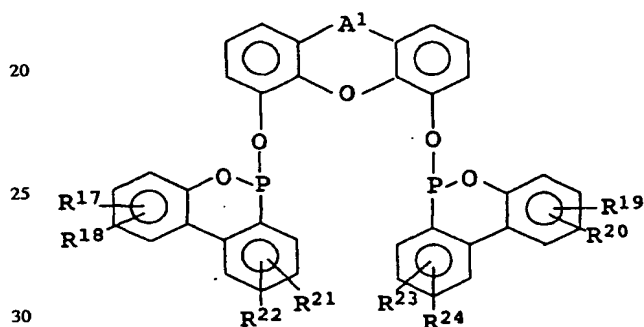
(I.2)



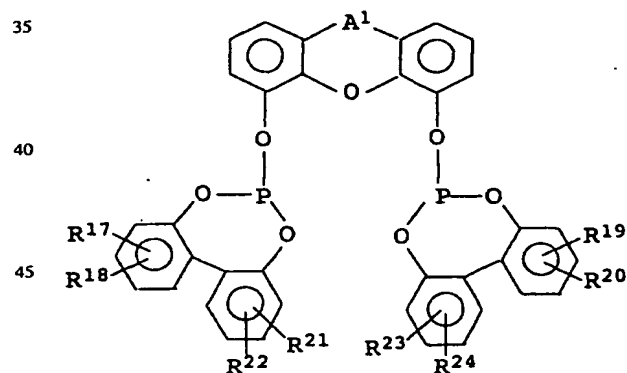
(I.3)



(I.4)



(I.5)



(I.6)

worin

A¹ für O, S oder CR⁵R⁶ steht, wobei R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl, insbesondere Methyl oder tert.-Butyl, stehen,

R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹, R²⁰, R²¹, R²², R²³ und R²⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, bevorzugt C₁- bis C₄-Alkyl, insbesondere Methyl oder tert.-Butyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, COOR^d, COO⁻M⁺, SO₃R^f, SO₃⁻M⁺, NE⁴E⁵, Alkyl-NE⁴E⁵, NE⁴E⁵E⁶⁺X⁻, Alkyl-NE⁴E⁵E⁶⁺X⁻, OR^f, bevorzugt C₁- bis C₄-Alkoxy, insbesondere Methoxy, SR^f, (CHR⁸CH₂O)_yR^f, (CH₂N(E⁴))_yR^f, (CH₂CH₂N(E⁴))_yR^f, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Acyl oder Cyano

stehen, worin

R^f, E⁴, E⁵ und E⁶ jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, bevorzugt C₁- bis C₄-Alkyl, insbesondere Methyl und tert.-Butyl, Alkoxy, bevorzugt Methoxy, Cycloalkyl oder Aryl bedeuten,

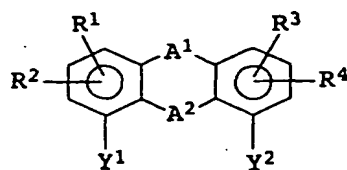
R⁸ für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

M⁺ für ein Kation steht,

X⁻ für ein Anion steht, und

y für eine ganze Zahl von 1 bis 120 steht.

[0059] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Verbindungen der allgemeinen Formel I



I

worin

A^1 und A^2 unabhängig voneinander für O, S, SiR^aR^b , NR^c oder CR^5R^6 , ausgenommen A^1 für S und A^2 für O, stehen, wobei

R^a , R^b , R^c , R^5 und R^6 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen,

Y^1 und Y^2 unabhängig voneinander für mindestens ein Phosphor-, Arsen- oder Antimonatom aufweisende Reste stehen, wobei an das Phosphor-, Arsen- oder Antimonatom jeweils mindestens zwei gegebenenfalls substituierte Heteroatome, die ausgewählt sind unter O, S und NR^c , direkt gebunden sind, wobei R^c für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl steht, und

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, $COOR^d$, COO^+M^+ , SO_3R^d , $SO_3^+M^+$, NE^1E^2 , $NE^1E^2E^3X^-$, Alkylen- $NE^1E^2E^3X^-$, OR^d , SR^d , $(CHR^cCH_2O)_xR^d$, $(CH_2N(E^1))_xR^d$, $(CH_2CH_2N(E^1))_xR^d$, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Alkoxy-carbonyl oder Cyano

stehen, worin

R^d , E^1 , E^2 und E^3 jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl bedeuten,

R^c für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

M^+ für ein Kation steht,

X^- für ein Anion steht, und

x für eine ganze Zahl von 1 bis 120 steht, oder

R^1 und/oder R^3 zusammen mit zwei benachbarten Kohlenstoffatomen des Benzolkerns, an den sie gebunden sind, für ein kondensiertes Ringsystem, mit 1, 2 oder 3 weiteren Ringen stehen.

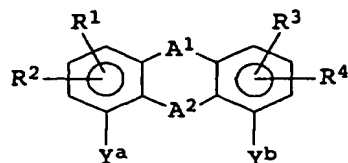
[0060] Bezüglich bevorzugter Ausführungsformen der Verbindungen der Formel I wird auf die vorherigen Ausführungen zu den in dem erfindungsgemäßen Hydroformylierungsverfahren eingesetzten Liganden der Formel I verwiesen.

[0061] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Katalysator, umfassend wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit mindestens einer erfindungsgemäßen Verbindung der Formel I, wie zuvor definiert.

[0062] Die erfindungsgemäßen und erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren können einen oder mehrere der Verbindungen der allgemeinen Formel I als Liganden aufweisen. Zusätzlich zu den zuvor beschriebenen Liganden der allgemeinen Formel I können Sie noch wenigstens einen weiteren Liganden, der ausgewählt ist unter Halogeniden, Aminen, Carboxylaten, Acetylacetonat, Aryl- oder Alkylsulfonaten, Hydrid, CO, Olefinen, Dienen, Cycloolefinen, Nitrilen, N-haltigen Heterocyclen, Aromaten und Heteroaromaten, Ethern, PF_3 , Phospholen, Phosphabenzolen sowie ein-, zwei- und mehrzähligen Phosphin-, Phosphinit-, Phosphonit-, Phosphoramidit- und Phosphitliganden aufweisen.

[0063] Bevorzugt handelt es sich bei dem Metall der VIII. Nebengruppe um Cobalt, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Platin, Osmium oder Iridium und insbesondere um Cobalt, Rhodium, Ruthenium und Iridium.

[0064] Die Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten und der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I kann z. B. ausgehen von einer Verbindung der Formel I.a



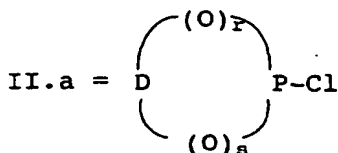
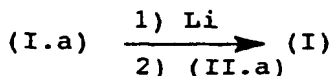
(I.a)

worin

Y^a und Y^b unabhängig voneinander für Reste Y^1 oder Y^2 , wie zuvor definiert, stehen, oder Y^a und Y^b unabhängig voneinander für Halogen, OH, $OC(O)CF_3$ oder SO_3Me mit $Me =$ Wasserstoff, Li, Na oder K, stehen, wobei Y^a und/oder Y^b auch für Wasserstoff stehen kann, wenn jeweils einer der Reste R^2 und/oder R^4 Wasserstoff, eine Alkoxygruppe oder eine Alkoxy-carbonylgruppe bedeutet, die sich in der ortho-Position von Y^a und/oder Y^b befindet, und

A^1 , A^2 , R^1 , R^2 , R^3 und R^4 die zuvor angegebenen Bedeutungen besitzen.

[0065] Die Funktionalisierung der Reste Y^a und Y^b zu den Resten Y^1 und Y^2 kann in Analogie zu bekannten Verfahren erfolgen. Beispielsweise kann man Verbindungen der Formel I.a, worin Y^a und Y^b für Halogen, vorzugsweise Chlor, stehen, zunächst lithieren und das dabei gebildete Zwischenprodukt mit einer Verbindung, die am Phosphoratom ein Halogenatom, vorzugsweise ein Chloratom trägt, beispielsweise eine Verbindung der Formel $Cl-P(OR^7)_2$, $Cl-P(OR^7)(OR^8)$ oder $Cl-P(OR^7)_3$, umsetzen. Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen I, worin Y^1 und Y^2 für einen Rest der Formel II mit $t = 0$ stehen, erfolgt beispielsweise durch Umsetzung von I.a mit Verbindungen der Formel II.a gemäß folgendem Schema,



wobei r, s und D die zuvor für die Verbindungen der Formel II angegebenen Bedeutungen besitzen.

[0066] Anstelle von Verbindungen der Formel I.a mit $Y^a = Y^b = \text{Halogen}$ können auch solche Verbindungen I.a mit $Y^a = Y^b = \text{Wasserstoff lithiiert}$ werden, in denen in der Orthoposition von Y^a und Y^b sich jeweils Wasserstoff, eine Alkoxygruppe oder Alkoxy-carbonylgruppe befindet. Derartige Reaktionen sind unter dem Begriff "ortho-Lithiierung" in der Literatur beschrieben (siehe z. B. D. W. Slocum, J. Org. Chem., 1976, 41, 3652-3654; J. M. Mallan, R. L. Bebb, Chem. Rev., 1969, 693 ff; V. Snieckus, Chem. Rev., 1980, 6, 879-933). Die dabei erhaltenen Organolithiumverbindungen können dann mit den Phosphorhalogenverbindungen in der oben angegebenen Weise zu den Zielverbindungen I umgesetzt werden.

[0067] In analoger Weise gelingt die Herstellung der Arsen- und der Antimonverbindungen I.

[0068] Im Allgemeinen werden unter Hydroformylierungsbedingungen aus den jeweils eingesetzten Katalysatoren oder Katalysatorvorstufen katalytisch aktive Spezies der allgemeinen Formel $H_xMy(CO)_zL_q$ gebildet, worin M für ein Metall der VIII. Nebengruppe, L für eine Phosphor-, Arsen- oder Antimon-haltige Verbindung der Formel I und q, x, y, z für ganze Zahlen, abhängig von der Wertigkeit und Art des Metalls sowie der Bindigkeit des Liganden L, stehen. Vorzugsweise stehen z und q unabhängig voneinander mindestens für einen Wert von 1, wie z. B. 1, 2 oder 3. Die Summe aus z und q steht bevorzugt für einen Wert von 2 bis 5. Dabei können die Komplexe gewünschtenfalls zusätzlich noch mindestens einen der zuvor beschriebenen weiteren Liganden aufweisen.

[0069] Nach einer bevorzugten Ausführungsform werden die Hydroformylierungskatalysatoren in situ, in dem für die Hydroformylierungsreaktion eingesetzten Reaktor, hergestellt. Gewünschtenfalls können die erfindungsgemäßen Katalysatoren jedoch auch separat hergestellt und nach üblichen Verfahren isoliert werden. Zur in situ-Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren kann man z. B. wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel I, eine Verbindung oder einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe, gegebenenfalls wenigstens einen weiteren zusätzlichen Liganden und gegebenenfalls ein Aktivierungsmittel in einem inerten Lösungsmittel unter den Hydroformylierungsbedingungen umsetzen.

[0070] Geeignete Rhodiumverbindungen oder -komplexe sind z. B. Rhodium(II)- und Rhodium(III)-salze, wie Rhodium(III)-chlorid, Rhodium(III)-nitrat, Rhodium(III)-sulfat, Kalium-Rhodiumsulfat, Rhodium(II)- bzw. Rhodium(III)-carboxylat, Rhodium(II)- und Rhodium(III)-acetat, Rhodium(III)-oxid, Salze der Rhodium(III)-säure, Trisammoniumhexachlororhodat(III) etc. Weiterhin eignen sich Rhodiumkomplexe, wie Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat, Acetylacetonatobisethylenrhodium(I) etc. Vorzugsweise werden Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat oder Rhodiumacetat eingesetzt.

[0071] Ebenfalls geeignet sind Rutheniumsalze oder -verbindungen. Geeignete Rutheniumsalze sind beispielsweise Ruthenium(III)chlorid, Ruthenium(IV)-, Ruthenium(VI)- oder Ruthenium(VIII)oxid, Alkalisalze der Rutheniumsauerstoffsäuren wie K_2RuO_4 oder $KRuO_4$ oder Komplexverbindungen, wie z. B. $RuHCl(CO)(PPh_3)_3$. Auch können die Metallcarbonyle des Rutheniums wie Trisrutheniumdodecacarbonyl oder Hexarutheniumoctadecacarbonyl, oder Mischformen, in denen CO teilweise durch Liganden der Formel PR_3 ersetzt sind, wie $Ru(CO)_3(PPh_3)_2$, im erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden.

[0072] Geeignete Cobaltverbindungen sind beispielsweise Cobalt(II)chlorid, Cobalt(II)sulfat, Cobalt(II)carbonat, Cobalt(II)nitrat, deren Amin- oder Hydratkomplexe, Cobaltcarboxylate, wie Cobaltacetat, Cobaltethylhexanoat, Cobalt-naphthanoat, sowie der Cobalt-Caprolactamat-Komplex. Auch hier können die Carbonylkomplexe des Cobalts wie Dicobaltoctacarbonyl, Tetracobaltdodecacarbonyl und Hexacobalthexadecacarbonyl eingesetzt werden.

[0073] Die genannten und weitere geeignete Verbindungen des Cobalts, Rhodiums, Rutheniums und Iridiums sind im Prinzip bekannt und in der Literatur hinreichend beschrieben oder sie können vom Fachmann analog zu den bereits bekannten Verbindungen hergestellt werden.

[0074] Geeignete Aktivierungsmittel sind z. B. Brönsted-Säuren, Lewis-Säuren, wie z. B. BF_3 , $AlCl_3$, $ZnCl_2$, und Lewis-Basen.

[0075] Als Lösungsmittel werden vorzugsweise die Aldehyde eingesetzt, die bei der Hydroformylierung der jeweiligen Olefine entstehen, sowie deren höher siedende Folgereaktionsprodukte, z. B. die Produkte der Aldolkondensation. Ebenfalls geeignete Lösungsmittel sind Aromaten, wie Toluol und Xylole, Kohlenwasserstoffe oder Gemische von Kohlenwasserstoffen, auch zum Verdünnen der oben genannten Aldehyde und der Folgeprodukte der Aldehyde. Weitere Lösungsmittel sind Ester aliphatischer Carbonsäuren mit Alkanolen, beispielsweise Essigester oder TexanolTM, Ether wie tert.-Butylmethylether und Tetrahydrofuran. Bei ausreichend hydrophilisierten Liganden können auch Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, Ketone, wie Aceton und Methylethylketon etc., eingesetzt werden. Ferner können als Lösungsmittel auch sogenannten "Ionic Liquids" verwendet werden. Hierbei handelt es sich um flüssige Salze, beispielsweise um N,N'-Dialkylimidazoliumsalze wie die N-Butyl-N'-methylimidazoliumsalze, Tetraalkylammoniumsalze wie die Tetra-n-butylammoniumsalze, N-Alkylpyridiniumsalze wie die n-Butylpyridiniumsalze, Tetraalkylphosphoniumsalze wie die Trishexyl(tetradecyl)phosphoniumsalze, z. B. die Tetrafluoroborate, Acetate, Tetrachloroaluminate, Hexafluorophosphate, Chloride und Tosylate.

[0076] Weiterhin ist es möglich die Umsetzungen auch in Wasser oder wässrigen Lösungsmittelsystemen, die neben Wasser ein mit Wasser mischbares Lösungsmittel, beispielsweise einen Alkohol wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, ein Keton wie Aceton und Methylethylketon oder ein anderes Lösungsmittel enthalten. Zu diesem Zweck setzt man Liganden der Formel I ein, die mit polaren Gruppen, beispielsweise ionischen Gruppen wie SO_3Me , CO_2Me mit $\text{Me} = \text{Na}$, K oder NH_4 oder wie $\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ modifiziert sind. Die Umsetzungen erfolgen dann im Sinne einer Zweiphasenkatalyse, wobei der Katalysator sich in der wässrigen Phase befindet und Einsatzstoffe und Produkte die organische Phase bilden. Auch die Umsetzung in den "Ionic Liquids" kann als Zweiphasenkatalyse ausgestaltet sein.

[0077] Das Molmengenverhältnis von phosphorhaltigem Ligand zu Metall der VIII. Nebengruppe liegt im Allgemeinen in einem Bereich von etwa 1 : 1 bis 1000 : 1.

[0078] Als Substrate für das erfindungsgemäße Hydroformylierungsverfahren kommen prinzipiell alle Verbindungen in Betracht, welche eine oder mehrere ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen enthalten. Dazu zählen z. B. Olefine, wie α -Olefine, interne geradkettige und interne verzweigte Olefine. Geeignete α -Olefine sind z. B. Ethylen, Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Nonen, 1-Decen, 1-Undecen, 1-Dodecen etc.

[0079] Geeignete verzweigte, interne Olefine sind vorzugsweise C_4 - bis C_{20} -Olefine, wie 2-Methyl-2-Buten, 2-Methyl-2-Penten, 3-Methyl-2-Penten, verzweigte, interne Hepten-Gemische, verzweigte, interne Octen-Gemische, verzweigte, interne Nonen-Gemische, verzweigte, interne Decen-Gemische, verzweigte, interne Undecen-Gemische, verzweigte, interne Dodecen-Gemische etc.

[0080] Geeignete zu hydroformylierende Olefine sind weiterhin C_5 - bis C_8 -Cycloalkene, wie Cyclopenten, Cyclohexen, Cyclohepten, Cycloocten und deren Derivate, wie z. B. deren C_1 - bis C_{20} -Alkylderivate mit 1 bis 5 Alkylsubstituenten. Geeignete zu hydroformylierende Olefine sind weiterhin Vinylaromaten, wie Styrol, α -Methylstyrol, 4-Isobutylstyrol etc. Geeignete zu hydroformylierende Olefine sind weiterhin α,β -ethylenisch ungesättigte Mono- und/oder Dicarbonsäuren, deren Ester, Halbester und Amide, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, 3-Pentensäuremethylester, 4-Pentensäuremethylester, Ölsäuremethylester, Acrylsäuremethylester, Methacrylsäuremethylester, ungesättigte Nitrile, wie 3-Pentennitril, 4-Pentennitril, Acrylnitril, Vinyl ether, wie Vinylmethylether, Vinylethylether, Vinylpropylether etc., C_1 - bis C_{20} -Alkenole, -Alkendirole und -Alkadienole, wie 2,7-Octadienol-1. Geeignete Substrate sind weiterhin Di- oder Polyene mit isolierten oder konjugierten Doppelbindungen. Dazu zählen z. B. 1,3-Butadien, 1,4-Pentadien, 1,5-Hexadien, 1,6-Heptadien, 1,7-Octadien, Vinylcyclohexen, Dicyclopentadien, 1,5,9-Cyclooctatrien sowie Butadien homo- und -copolymere.

[0081] Bevorzugt ist die zur Hydroformylierung eingesetzte ungesättigte Verbindung ausgewählt unter internen linearen Olefinen und Olefingemischen, die wenigstens ein internes lineares Olefin enthalten. Geeignete lineare (geradkettige) interne Olefine sind vorzugsweise C_4 - bis C_{20} -Olefine, wie 2-Buten, 2-Penten, 2-Hexen, 3-Hexen, 2-Hepten, 3-Hepten, 2-Octen, 3-Octen, 4-Octen etc. und Mischungen davon.

[0082] Vorzugsweise wird in dem erfindungsgemäßen Hydroformylierungsverfahren ein großtechnisch zugängliches Olefingemisch eingesetzt, das insbesondere wenigstens ein internes lineares Olefin enthält. Dazu zählen z. B. die durch gezielte Ethen-Oligomerisierung in Gegenwart von Alkylaluminiumkatalysatoren erhaltenen Ziegler-Olefine. Dabei handelt es sich im Wesentlichen um unverzweigte Olefine mit endständiger Doppelbindung und gerader Kohlenstoffatomanzahl. Dazu zählen weiterhin die durch Ethen-Oligomerisierung in Gegenwart verschiedener Katalysatorsysteme erhaltenen Olefine, z. B. die in Gegenwart von Alkylaluminiumchlorid/Titanetetrachlorid-Katalysatoren erhaltenen, überwiegend linearen α -Olefine und die in Gegenwart von Nickel-Phosphinkomplex-Katalysatoren nach dem Shell Higher Olefin Process (SHOP) erhaltenen α -Olefine. Geeignete technisch zugängliche Olefingemische werden weiterhin bei der Paraffin-Dehydrierung entsprechender Erdölfraktionen, z. B. der sog. Petroleum- oder Dieselölfraktionen, erhalten. Zur Überführung von Paraffinen, vorwiegend von n-Paraffinen in Olefine, werden im Wesentlichen drei Verfahren eingesetzt:

- thermisches Cracken (Steamcracken),
- katalytisches Dehydrieren und
- chemisches Dehydrieren durch Chlorieren und Dehydrochlorieren.

[0083] Dabei führt das thermische Cracken überwiegend zu α -Olefinen, während die anderen Varianten Olefingemische ergeben, die im Allgemeinen auch größere Anteile an Olefinen mit innenständiger Doppelbindung aufweisen. Geeignete Olefingemische sind weiterhin die bei Metathese- bzw. Telomerisationsreaktionen erhaltenen Olefine. Dazu zählen z. B. die Olefine aus dem Phillips-Triolefin-Prozess, einem modifizierten SHOP-Prozess aus Ethylen-Oligomerisierung, Doppelbindungs-Isomerisierung und anschließender Metathese (Ethenolyse).

[0084] Geeignete in dem erfindungsgemäßen Hydroformylierungsverfahren einsetzbare technische Olefingemische sind weiterhin ausgewählt unter Dibutenen, Tributenen, Tetrabutenen, Dipropenen, Tripropenen, Tetrapropenen, Mischungen von Butenisomeren, insbesondere Raffinat II, Dihexenen, Dimeren und Oligomeren aus dem Dimersol®-Prozess von IFF, Octolprozess® von Hüls, Polygasprozess etc.

[0085] Bevorzugt ist ein Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass der Hydroformylierungskatalysator in situ hergestellt wird, wobei man mindestens eine Verbindung der Formel I, eine Verbindung oder einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe und gegebenenfalls ein Aktivierungsmittel in einem inerten Lösungsmittel unter den Hydroformylierungsbedingungen zur Reaktion bringt.

[0086] Die Hydroformylierungsreaktion kann kontinuierlich, semikontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen.

[0087] Geeignete Reaktoren für die kontinuierliche Umsetzung sind dem Fachmann bekannt und werden z. B. in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 1, 3. Aufl., 1951, S. 743 ff. beschrieben.

[0088] Geeignete druckfeste Reaktoren sind dem Fachmann ebenfalls bekannt und werden z. B. in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 1, 3. Auflage, 1951, S. 769 ff. beschrieben. Im Allgemeinen wird für das erfindungsgemäße Verfahren ein Autoklav verwendet, der gewünschtenfalls mit einer Rührvorrichtung und einer Innenauskleidung

versehen sein kann.

[0089] Die Zusammensetzung des im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Synthesegases aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff kann in weiten Bereichen variieren. Das molare Verhältnis von Kohlenmonoxid und Wasserstoff beträgt in der Regel etwa 5 : 95 bis 70 : 30, bevorzugt etwa 40 : 60 bis 60 : 40. Insbesondere bevorzugt wird ein molares Verhältnis von Kohlenmonoxid und Wasserstoff im Bereich von etwa 1 : 1 eingesetzt.

[0090] Die Temperatur bei der Hydroformylierungsreaktion liegt im Allgemeinen in einem Bereich von etwa 20 bis 180°C, bevorzugt etwa 50 bis 150°C. Die Reaktion wird in der Regel bei dem Partialdruck des Reaktionsgases bei der gewählten Reaktionstemperatur durchgeführt. Im Allgemeinen liegt der Druck in einem Bereich von etwa 1 bis 700 bar, bevorzugt 1 bis 600 bar, insbesondere 1 bis 300 bar. Der Reaktionsdruck kann in Abhängigkeit von der Aktivität des eingesetzten erfindungsgemäßen Hydroformylierungskatalysators variiert werden. Im Allgemeinen erlauben die erfindungsgemäßen Katalysatoren auf Basis von Phosphor-, Arsen- oder Antimon-haltigen Verbindungen eine Umsetzung in einem Bereich niedriger Drücke, wie etwa im Bereich von 1 bis 100 bar.

[0091] Die erfindungsgemäß eingesetzten und die erfindungsgemäßen Hydroformylierungskatalysatoren lassen sich nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren vom Austrag der Hydroformylierungsreaktion abtrennen und können im Allgemeinen erneut für die Hydroformylierung eingesetzt werden.

[0092] Die zuvor beschriebenen, erfindungsgemäßen Katalysatoren, die chirale Verbindungen der allgemeinen Formel I umfassen, eignen sich zur enantioselektiven Hydroformylierung.

[0093] Die zuvor beschriebenen Katalysatoren können auch in geeigneter Weise, z. B. durch Anbindung über als Ankergruppen geeignete funktionelle Gruppen, Adsorption, Pfropfung, etc. an einen geeigneten Träger, z. B. aus Glas, Kieselgel, Kunstharzen etc., immobilisiert werden. Sie eignen sich dann auch für einen Einsatz als Festphasenkatalysatoren.

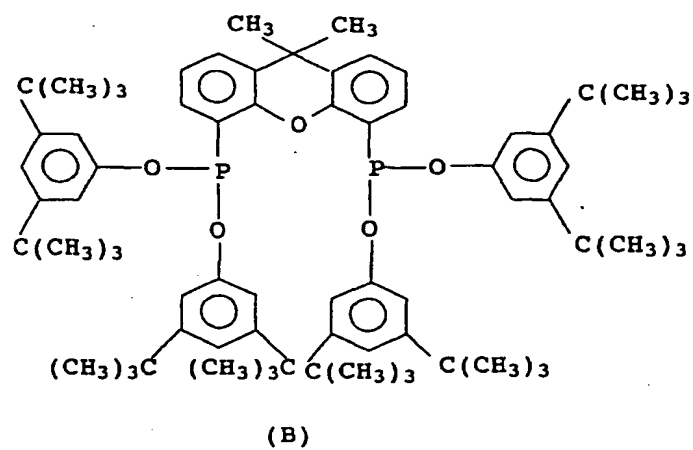
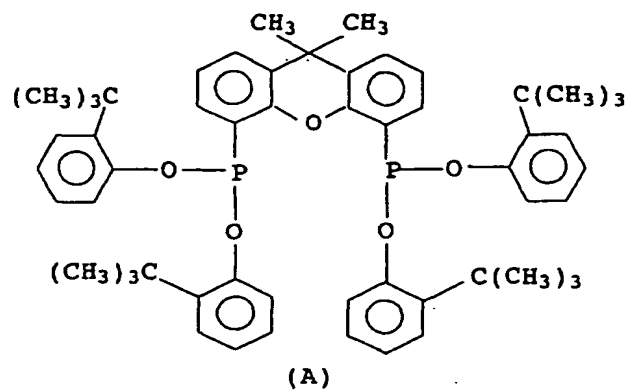
[0094] Die Hydroformylierungsaktivität von Katalysatoren auf Basis von Phosphinliganden der Formel I ist überraschenderweise in der Regel höher als die Isomerisierungsaktivität bezüglich der Bildung mittenständiger Doppelbindungen. Vorteilhafterweise zeigen die erfindungsgemäßen und die erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren bei der Hydroformylierung von α -Olefinen eine hohe Selektivität zugunsten der α -Aldehyde bzw. -Alkohole. Zudem werden im Allgemeinen auch bei der Hydroformylierung von internen linearen Olefinen (isomerisierende Hydroformylierung) gute Ausbeuten an α -Aldehyden bzw. -Alkoholen und insbesondere auch an n-Aldehyden bzw. -Alkoholen erhalten. Weiterhin weisen diese Katalysatoren im Allgemeinen eine hohe Stabilität unter den Hydroformylierungsbedingungen auf, so dass mit Ihnen in der Regel längere Katalysatorstandzeiten erzielt werden, als mit aus dem Stand der Technik bekannten Katalysatoren auf Basis herkömmlicher Chelatliganden. Vorteilhafter Weise zeigen die erfindungsgemäßen und erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren weiterhin eine hohe Aktivität, so dass in der Regel die entsprechenden Aldehyde, bzw. Alkohole in guten Ausbeuten erhalten werden. Bei der Hydroformylierung von α -Olefinen sowie von innenständigen, linearen Olefinen zeigen Sie zudem eine sehr geringe Selektivität zum Hydrierprodukt des eingesetzten Olefins.

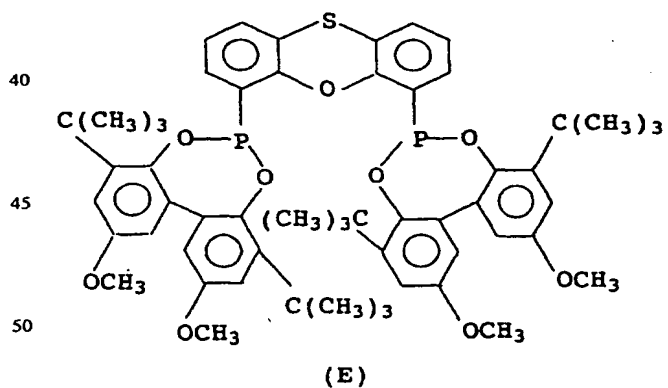
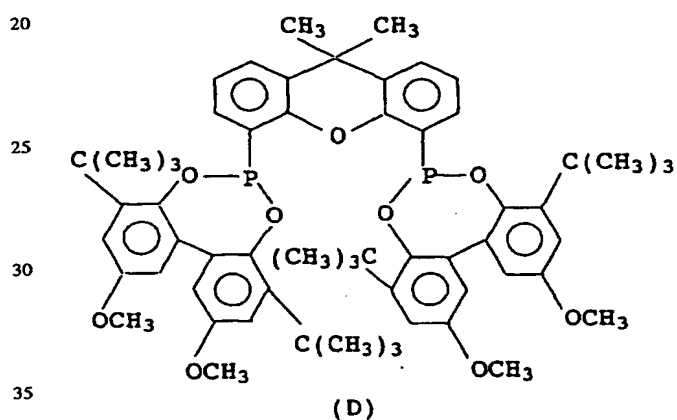
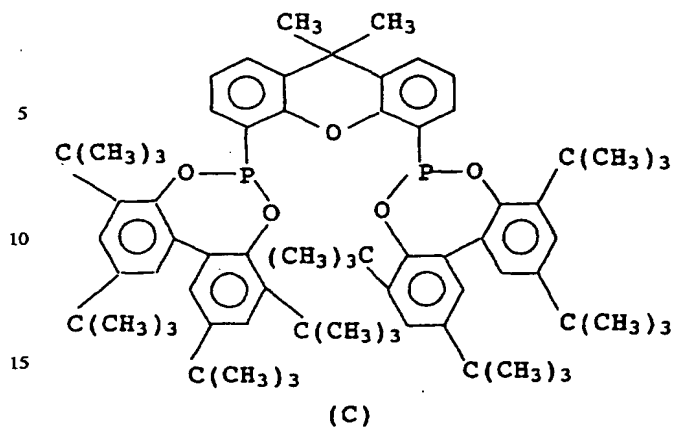
[0095] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Katalysatoren, umfassend wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit wenigstens einer Verbindung der allgemeinen Formel I, wie zuvor beschrieben, zur Hydroformylierung, Carbonylierung und zur Hydrierung.

[0096] Die Erfindung wird anhand der folgenden, nicht einschränkenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele

[0097] Zur Hydroformylierung wurden die folgenden Liganden eingesetzt:





I. Herstellung der Liganden

I.1 Herstellung von Ligand D

Darstellung von 2,2'-Dihydroxy-3,3'-di-tert.-butyl-5,5'-dimethoxy-1,1'-bisphenyl

[0098] In einem 1000 ml-Kolben mit Tropftrichter und großem eiförmigen Rührer werden 10 g 3-tert.-Butyl-4-hydroxyanisol in 300 ml Methanol gelöst. Im Verlauf einer Stunde wird tropfenweise eine Lösung von 1,07 g KOH und 18,3 g $K_3(Fe(CN)_6)$ in 300 ml Wasser zugegeben. An der Eintropfstelle färbt sich die Lösung blau und die Mischung nimmt unter Salzausfällung eine rosa Perlmutterfarbe an. Die Mischung wird weitere zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann werden 200 ml Wasser zugegeben, wobei sich der weiße Niederschlag teilweise löst. Die Suspension wird in einen 2 l-Scheidetrichter überführt und zweimal mit je 500 ml Ethylacetat extrahiert. Die wässrige Lösung wird einmal mit 150 ml Ether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden mit 200 ml gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer erhält man 9,8 g ei-

nes leicht braunen Feststoffs. Nach Waschen des Rohprodukts mit n-Hexan wird ein weißes Pulver erhalten. Die Ausbeute bezogen auf das leicht braune Pulvers betrug 100% der Theorie.

Darstellung von Dibenzo[d,f]-2,2'-di-tert.-butyl-4,4'-dimethoxy-[1,3,2]-dioxaphosphochlorid

[0099] Das 2,2'-Dihydroxy-3,3'-di-tert.-butyl-5,5'-dimethoxy-1,1'-bisphenyl wurde durch Waschen mit kleinen Mengen an Ethylacetat von Oxidationsprodukten befreit. 10 g (27,9 mmol) Bisphenyl wurden in einem 500 ml-Kolben mit Kühler vorgelegt und dreimal mit je 10 ml Toluol azeotrop getrocknet und anschließend in 110 ml Toluol gelöst. Dann wurde eine katalytischen Menge (0,24 g) N-Methylpyrrolidon (NMP) zugegeben. Über ein Septum wurde ein Äquivalent PCl_3 (6,29 g) zugegeben. Die Lösung wurde 24 h auf 95°C erhitzt, wobei ein konstanter Argonstrom durch die Apparatur geleitet wurde, um freigesetztes HCl zu entfernen. Über ein T-Stück am Kopf des Kühlers wurde der HCl-haltige Argonstrom in eine alkoholische KOH-Lösung geleitet. Nach Vervollständigung der Reaktion wurde das Toluol und gegebenenfalls vorhandene Spuren an PCl_3 abgezogen, wobei ein braunes Öl erhalten wurde. Nach Zugabe von 10 ml frischem Toluol wurde das Produkt an einer Hochvakuumpumpe getrocknet, wobei ein trockenes braunes Pulver erhalten wurde. Das erhaltene Phosphonit wurde in einem Schlenkrohr unter Argon bei -20°C gelagert. Die Ausbeute an dem leicht braunen Pulver betrug 100% der Theorie.

Darstellung von Ligand D

[0100] Die Darstellung erfolgte durch Umsetzung von 9,9-Dimethylxanthen mit Dibenzo[d,f]-2,2'-di-tert.-butyl-4,4'-dimethoxy-[1,3,2]-dioxaphosphochlorid.

II. Hydroformylierungen

Beispiel 1

Hydroformylierung von 1-Octen mit Ligand A

[0101] 0,79 mg Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat und 16,5 mg Ligand A (60 ppm Rh, Ligand/Metall-Verhältnis = 6,1 : 1) wurden separat eingewogen, in je 1,3 g Toluol gelöst, vermischt und in einem 300 ml-Stahlautoklaven mit Begasungsrührer bei 100°C mit einem Synthesegasgemisch CO/H_2 (1 : 1) bei 10 bar begast. Nach 30 min wurde der Autoklav entspannt, dann wurden 2,6 g 1-Octen zugegeben und weitere 4 Stunden bei 100°C und 10 bar hydroformyliert. Der Umsatz betrug 98%, die Aldehydselektivität 48% und die Linearität 81%. Der Anteil an α -Isomeren (n-Aldehyd und iso-Aldehyd) betrug 96%.

Beispiel 2

Hydroformylierung von 2-Buten mit Ligand A

[0102] 3 mg Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat und 63,4 mg Ligand A (60 ppm Rh, Ligand/Metall-Verhältnis = 6,2 : 1) wurden separat eingewogen, in je 5 g Toluol gelöst, vermischt, und in einem 300 ml-Stahlautoklaven mit Begasungsrührer bei 100°C mit einem Synthesegasgemisch CO/H_2 (1 : 1) bei 10 bar begast. Nach 30 min wurde der Autoklav abgekühlt und entspannt, dann wurden 10 g 2-Buten zugepresst und bei Umgebungstemperatur ein Druck von 5 bar CO/H_2 (1 : 1) eingestellt. Anschließend wurde der Autoklav auf 140°C aufgeheizt und 4 h hydroformyliert. Während der Reaktion wurde Synthesegas zum Einstellen einer Druckkonstanz nachgepresst. Nach Abschluss der Reaktion wurde der Autoklav entspannt, wobei das austretende Gas in einer Kühlfalle aufgenommen wurde und die Reaktionsausträge aus Reaktor und Kühlfalle wurden mittels Gaschromatographie analysiert. Die Aldehydselektivität betrug 93% und die Linearität 69%.

Beispiel 3

Hydroformylierung von 1-Octen mit Ligand B

[0103] Analog zu Beispiel 1 wurden 0,79 mg Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat und 16,6 mg Ligand B (60 ppm Rh, Ligand/Metall-Verhältnis = 5 : 1) in je 1,3 g Toluol sowie 2,6 g 1-Octen zur Hydroformylierung eingesetzt. Der Umsatz betrug 99%, die Aldehydselektivität 91% und die Linearität 88%. Der α -Anteil betrug 98%.

Beispiel 4

Hydroformylierung von 1-Octen mit Ligand B

[0104] Analog zu Beispiel 1 wurden 0,79 mg Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat und 16,6 mg Ligand B (60 ppm Rh, Ligand/Metall-Verhältnis = 5 : 1) in je 1,3 g Toluol sowie 2,6 g 1-Octen zur Hydroformylierung eingesetzt. Die Temperatur während der Hydroformylierung betrug 80°C. Der Umsatz betrug 97%, die Aldehydselektivität 90% und die Linearität 90%. Der α -Anteil betrug 100%.

Beispiel 5

Hydroformylierung von 2-Buten mit Ligand B

5 [0105] Analog zu Beispiel 2 wurden 3 mg Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat und 126 mg Ligand B (60 ppm Rh, Ligand/Metall-Verhältnis = 9,9 : 1) in je 5 g Toluol sowie 10 g 2-Buten zur Hydroformylierung eingesetzt. Der Umsatz betrug 66%, die Aldehydselektivität 94% und die Linearität 66%.

Beispiel 6

Hydroformylierung von 1-Octen mit Ligand C

10 [0106] Analog zu Beispiel 1 wurden 0,93 mg Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat und 19,6 mg Ligand C (60 ppm Rh, Ligand/Metall-Verhältnis = 5 : 1) in je 1,55 g Xylol sowie 3,1 g 1-Octen zur Hydroformylierung eingesetzt. Die Temperatur während der Hydroformylierung betrug 9000. Der Umsatz betrug 89% und die Linearität 81%. Der α -Anteil betrug 100%.

Beispiel 7

Hydroformylierung von 1-Octen mit Ligand D

20 [0107] Analog zu Beispiel 1 wurden 0,78 mg Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat und 14,9 mg Ligand D (60 ppm Rh, Ligand/Metall-Verhältnis = 5 : 1) in je 1,3 g Xylol sowie 2,6 g 1-Octen zur Hydroformylierung eingesetzt. Die Temperatur während der Hydroformylierung betrug 80°C. Der Umsatz betrug 53%, die Aldehydselektivität 30% und die Linearität 82%. Der α -Anteil betrug 100%.

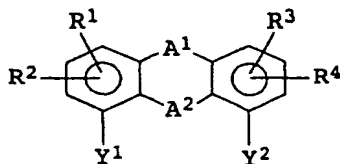
Beispiel 8

Hydroformylierung von 1-Octen mit Ligand E

30 [0108] Analog zu Beispiel 1 wurden 0,87 mg Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat und 17,1 mg Ligand E (60 ppm Rh, Ligand/Metall-Verhältnis = 5 : 1) in je 1,45 g Xylol sowie 2,9 g 1-Octen zur Hydroformylierung eingesetzt. Die Temperatur bei der Hydroformylierung betrug 90°C. Der Umsatz betrug 49%, die Aldehydselektivität 94% und die Linearität 88%. Der α -Anteil betrug 100%.

Patentansprüche

35 1. Verfahren zur Hydroformylierung von Verbindungen, die wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthalten, durch Umsetzung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Hydroformylierungskatalysators, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit mindestens einem Liganden umfasst, der ausgewählt ist unter Verbindungen der allgemeinen Formel I



worin

A¹ und A² unabhängig voneinander für O, S, SiR^aR^b, NR^c oder CR⁵R⁶ stehen, wobei

R^a, R^b, R^c, R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen,

55 Y¹ und Y² unabhängig voneinander für mindestens ein Phosphor-, Arsen- oder Antimonatom aufweisende Reste stehen, wobei an das Phosphor-, Arsen- oder Antimonatom jeweils mindestens zwei gegebenenfalls substituierte Heteroatome, die ausgewählt sind unter O, S und NR^c, direkt gebunden sind, wobei R^c für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl steht, und

60 R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, COOR^d, COO⁻M⁺, SO₃R^d, SO₃M⁺, NE¹E², NE¹E²E³⁺X⁻, Alkylen-NE¹E²E³⁺X⁻, OR^d, SR^d, (CHR^cCH₂O)_xR^d, (CH₂N(E¹))_xR^d, (CH₂CH₂N(E¹))_xR^d, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Acyl oder Cyano stehen, worin

R^d, E¹, E² und E³ jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl bedeuten,

65 R^c für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

M⁺ für ein Kation steht,

X⁻ für ein Anion steht, und

x für eine ganze Zahl von 1 bis 120 steht, oder

R^1 und/oder R^3 zusammen mit zwei benachbarten Kohlenstoffatomen des Benzolkerns, an den sie gebunden sind, für ein kondensiertes Ringsystem, mit 1, 2 oder 3 weiteren Ringen stehen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei in der Formel I Y^1 und Y^2 unabhängig voneinander für je einen Rest der Formeln $P(OR^7)(OR^8)$, $OP(OR^7)R^8$ oder $OP(OR^7)(OR^8)$ stehen, worin

R^7 und R^8 unabhängig voneinander für Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen, welche gegebenenfalls einen, zwei oder drei Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, $COOR^f$, COO^-M^+ , SO_3R^f , $SO_3^-M^+$, NE^4E^5 , Alkyl- NE^4E^5 , $NE^4E^5E^{6+}X^-$, Alkyl- $NE^4E^5E^{6+}X^-$, OR^f , SR^f , $(CHR^8CH_2O)_yR^f$, $(CH_2N(E^4))_yR^f$, $(CH_2CH_2N(E^4))_yR^f$, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Acyl oder Cyano stehen, worin

R^f , E^4 , E^5 und E^6 jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl bedeuten,

R^8 für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

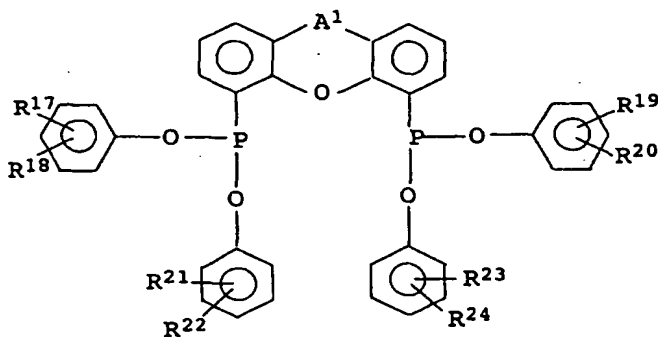
M^+ für ein Kation steht,

X^- für ein Anion steht, und

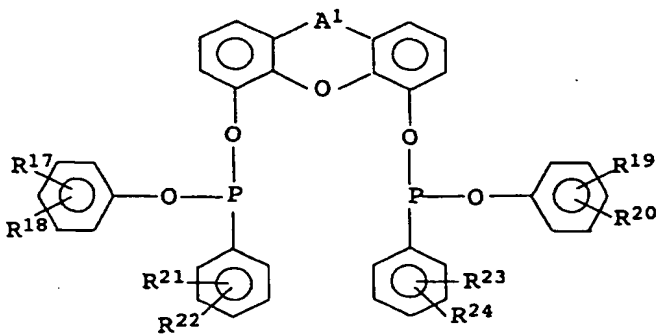
y für eine ganze Zahl von 1 bis 120 steht, oder

R^7 und R^8 zusammen mit dem Phosphoratom und dem/den Sauerstoffatom(en), an die sie gebunden sind für einen 5- bis 8-gliedrigen Heterocyclus stehen, der gegebenenfalls zusätzlich ein-, zwei- oder dreifach mit Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl anelliert ist, wobei der Heterocyclus und, falls vorhanden, die anellierten Gruppen unabhängig voneinander je einen, zwei, drei oder vier Substituenten tragen können, die ausgewählt sind unter Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, $COOR^f$, COO^-M^+ , SO_3R^f , $SO_3^-M^+$, NE^4E^5 , Alkyl- NE^4E^5 , $NE^4E^5E^{6+}X^-$, Alkyl- $NE^4E^5E^{6+}X^-$, OR^f , SR^f , $(CHR^8CH_2O)_yR^f$, $(CH_2N(E^4))_yR^f$, $(CH_2CH_2N(E^4))_yR^f$, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Acyl oder Cyano, wobei R^f , R^8 , E^4 , E^5 , E^6 , M^+ , X^- und y die zuvor angegebenen Bedeutungen besitzen.

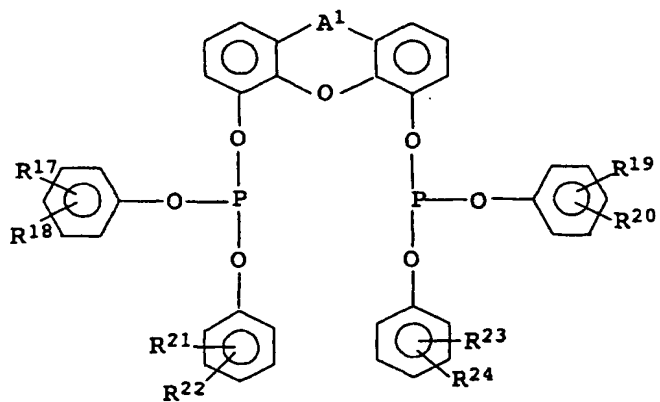
3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Verbindung der Formel I ausgewählt ist unter Verbindungen der Formel I.1 bis I.6



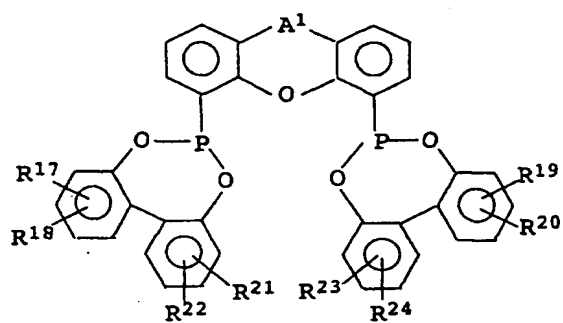
(I.1)



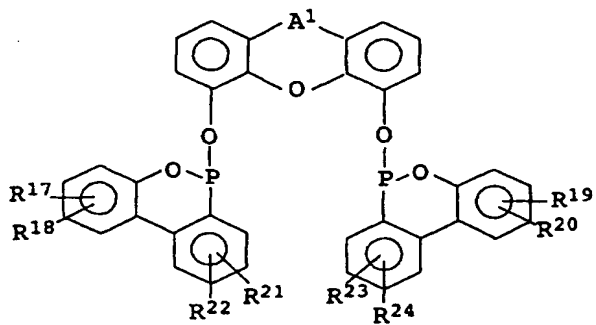
(I.2)



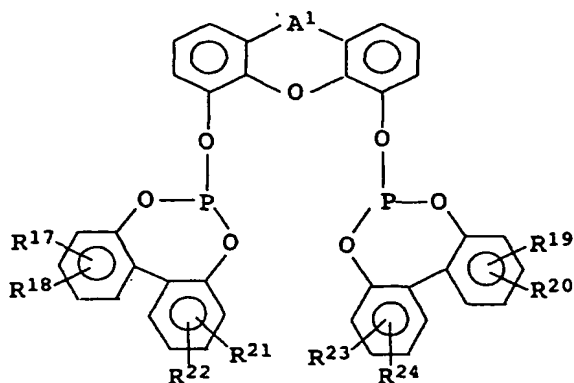
(I.3)



(I.4)



(I.5)



(I.6)

worin

A^1 für O, S oder CR^5R^6 steht, wobei R^5 und R^6 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C_1 - bis C_4 -Alkyl stehen,

R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} und R^{24} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, $COOR^f$, $COO-M^+$, SO_3R^f , SO_3M^+ , NE^4E^5 , Alkyl- NE^4E^5 , $NE^4E^5E^6X^-$, Alkyl- $NE^4E^5E^6X^-$, OR^f , SR^f , $(CHR^8CH_2O)_yR^f$, $(CH_2N(E^4))_yR^f$, $(CH_2CH_2N(E^4))_yR^f$, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Acyl oder Cyano

stehen, worin

R^f , E^4 , E^5 und E^6 jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl bedeuten,

R^8 für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

M^+ für ein Kation steht,

X^- für ein Anion steht, und

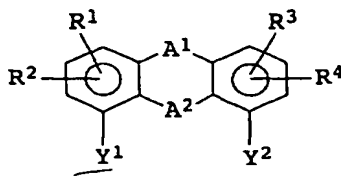
y für eine ganze Zahl von 1 bis 120 steht.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Metall der VIII. Nebengruppe ausgewählt ist unter Cobalt, Ruthenium, Iridium, Rhodium, Palladium und Platin.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Katalysator zusätzlich wenigstens einen weiteren Liganden, ausgewählt unter Halogeniden, Aminen, Carboxylaten, Acetylacetonat, Aryl- oder Alkylsulfonaten, Hydrid, CO, Olefinen, Dienen, Cycloolefinen, Nitrilen, N-haltigen Heterocyclen, Aromaten und Heteroaromaten, Ethern, PF_3 , Phospholen, Phosphabenzolen sowie ein-, zwei- und mehrzähligen Phosphin-, Phosphinit-, Phosphonit-, Phosphoramidit und Phosphitliganden aufweist.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die zur Hydroformylierung eingesetzte ungesättigte Verbindung ausgewählt ist unter internen linearen Olefinen und Olefingemischen, die wenigstens ein internes lineares Olefin enthalten.

7. Verbindungen der allgemeinen Formel I



I

worin

A^1 und A^2 unabhängig voneinander für O, S, SiR^aR^b , NR^c oder CR^5R^6 , ausgenommen A^1 für S und A^2 für O, stehen, wobei

R^a , R^b , R^c , R^5 und R^6 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen,

Y^1 und Y^2 unabhängig voneinander für mindestens ein Phosphor-, Arsen- oder Antimonatom aufweisende Reste stehen, wobei an das Phosphor-, Arsen- oder Antimonatom jeweils mindestens zwei gegebenenfalls substituierte Heteroatome, die ausgewählt sind unter O, S und NR^c , direkt gebunden sind, wobei R^c für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl steht, und

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, $COOR^d$, $COO-M^+$, SO_3R^d , SO_3M^+ , NE^1E^2 , $NE^1E^2E^3X^-$, Alkyl- $NE^1E^2E^3X^-$, OR^d , SR^d , $(CHR^cCH_2O)_xR^d$, $(CH_2N(E^1))_xR^d$, $(CH_2CH_2N(E^1))_xR^d$, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Alkoxycarbonyl oder Cyano

stehen, worin

R^d , E^1 , E^2 und E^3 jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl bedeuten,

R^c für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

M⁺ für ein Kation steht,

X⁻ für ein Anion steht, und

x für eine ganze Zahl von 1 bis 120 steht, oder

R¹ und/oder R² zusammen mit zwei benachbarten Kohlenstoffatomen des Benzolkerns, an den sie gebunden sind, für ein kondensiertes Ringsystem, mit 1, 2 oder 3 weiteren Ringen stehen.

8. Katalysator, umfassend wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit mindestens einem Liganden, der ausgewählt ist unter Verbindungen der allgemeinen Formel I, wie in Anspruch 7 definiert.

9. Verwendung eines Katalysators, umfassend wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel I, wie in einem der Ansprüche 1 bis 3 definiert, zur Hydroformylierung, Carbonylierung und zur Hydrierung.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKewed/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)